

Liebigkühler, der eine Länge von mindestens 70 cm haben soll (der aber auch durch einen großen, etwa 50 cm langen, wegen der Kugeln entsprechend steiler aufsteigenden Kugelmühler ersetzt werden kann), lasse man 5–10° warmes Wasser fließen. (D. h. im Winter und Frühjahr einfach Leitungswasser, das in den anderen Jahreszeiten vermittle Durchleiten durch ein in Eis liegendes längeres Bleirohr vorzukühlen ist.) Der absteigende Kühler kann durch ein einfaches Rohr ersetzt werden. Der Reaktionskolben trägt entweder einen dichten dreifach durchbohrten Korken oder in Hals und zwei besonderen Ansätzen je einen einfach durchbohrten Korken. Durch die erste Öffnung führt der Vorstoß zum schräg aufsteigenden Liebigkühler, durch die zweite das Rohr des Tropftrichters und durch die dritte ein bis auf die Bodenmitte des Gefäßes reichendes gewöhnliches dünnes Biegerohr zum Einleiten der Kohlensäure<sup>4)</sup>. Vollkommenste Dichtheit der Apparatur ist erforderlich.

Der Kolben wird nun mit der zu oxydierenden Menge Alkohol beschickt, letzterer mit kleiner Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt und durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms (Blasen nicht mehr zu zählen) geführt. Als dann lasse man aus dem Tropftrichter das Oxydationsgemisch, bestehend aus der berechneten Menge Natriumbichromat, Schwefelsäure und Verdünnungswasser langsam einlaufen, wobei wegen des spontanen Weitersiedens die Flamme meist weggenommen werden kann. Nach dem Einlaufen lassen wird noch einige Zeit weiter gekocht.

Auf 27 g Alkohol von 93 % wurden hierbei z. B. verwandt 54 g Natriumbichromat, gelöst in 160 ccm Wasser unter Zusatz von 70 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84. Die erste Waschflasche enthielt 150, die zweite 125 ccm wasserfreien Äther. Das Zulaufen des ganzen Oxydationsgemisches geschah in einer Zeit von 20 Minuten. Danach wurde unter Weiterleiten von Kohlensäure noch 10 Minuten gekocht.

Die Ausbeute war leicht 60–62 %, wenn der Kohlensäurestrom genügend kräftig war, sank aber bei tragem Strom auf 40 % und weniger. Dabei braucht man anscheinend nicht sehr ängstlich zu sein, daß man durch kräftiges Durchleiten von Kohlendioxyd viel Acetaldehyd mit Äther zusammen aus den vorgelegten Waschflaschen verjagt, da einem schon als sehr deutlich empfundenen Acetaldehydgeruch offenbar nur minimale Mengen des Stoffes entsprechen.

Durch Einlaufenlassen von 150 % anstatt 100 % Oxydationsmischung vermag man die Ausbeute um einige Prozent weiter, d. h. auf 65–68 % zu steigern. Beim Einlaufenlassen von nur 50 % Oxydationsmittel dagegen erzielt man 41–44 % Ausbeute.

Die Wirkung der Kohlensäurerührung beruht außer auf der schnellen Verteilung des zulaufenden Oxydationsgemisches im Alkohol vor allem auf dem sofortigen Herausreißen des gebildeten Aldehydes aus der ihn sonst weiter oxydierenden Oxydationsmischung, einem Prinzip, dem man bei der Gewinnung von anderen Aldehyden bekanntlich vermittle Durchblasen von Wasserdampf folgt, und durch welches speziell die Methode von Wertheim der von Adams und Williams überlegen ist.

Durch besondere Leerversuche mit siedenden Alkohol-Wassergemischen wurde festgestellt, daß bei einer Temperatur von 8–10° im aufsteigenden Liebigkühler in dem oben besprochenen Versuch mit 27 g Alkohol sicher nicht mehr als 1 g Alkohol mit in die Vorlage übergeht.

Für die Gewinnung von anderen Aldehyden wie Isovalentaldehyd aus Isoamylalkohol, deren Ausbeute an sich schon ganz gut ist (etwa 60 %<sup>5)</sup>, schien das Prinzip der Kohlensäurerührung nur eine geringe Verbesserung zu bedeuten.

Erwähnt sei hier aber noch die bisher wenig beachtete Methode von Ipatiew<sup>6)</sup> zur Herstellung von Acetaldehyd aus Äthylalkohol durch Überleiten über erhitztes feinverteiltes metallisches Kupfer (Dehydrierung). Wie mir Herr Prof. Ott vom hiesigen Institut freundlichst mitteilte, ergibt diese Methode nach Versuchen seines Mitarbeiters H. Finken etwa 12% Ausbeute an Acetaldehyd neben größeren Mengen von Zersetzungsprodukten und Äthylen. Ipatiew erhielt z. B.<sup>7)</sup> aus 140 g Alkohol 12 g Acetaldehyd und etwa 2 g Äthylen. Weitere etwa 31 g Alkohol zersetzten sich. Der Rest des Alkoholes geht unverändert über und kann von neuem demselben Prozeß unterworfen werden. [A. 136.]

<sup>4)</sup> Der bei Wertheim (l. c.) angegebene besondere Einleitungsmodus durch das Zulaufrohr der Oxydationsmischung hindurch erwies sich als überflüssig.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. Bouveault et Bousset Bull. Soc. chim. de France Série 3 11, 300 [1894].

<sup>6)</sup> Berichte 35, 1048 [1902] und 36, 1992 [1903].

<sup>7)</sup> Berichte 35, 1048 [1902].

## Bemerkung zu dem Aufsatz „Verlauf der Enzym-Reaktionen“.

Von Dr. Dr.-Ing. F. MOLL, Berlin.

(Eingeg. 8./9. 1923.)

Herr Arrhenius nimmt auf Grund der Arbeiten von Knafl und anderen an, daß der Verlauf der Reaktionen, was den Quotienten  $x:t$  betrifft, gleichmäßig ist. Ich habe aus anderen Studien gegen diese Gleichförmigkeit gewisse Bedenken, und die mitgeteilten Tabellen scheinen meine Anschauung auch zu unterstützen. Es läßt sich nämlich mit Ausnahme der 1,5-ccm-Lipase-Tabellen feststellen, daß der Wert  $x:t$  für  $t$ -Minimum und  $t \rightarrow \infty$  den geringsten Wert hat, und von diesen beiden Enden nach der Mitte zu ein Maximum zeigt. Auf Grund meiner Abhandlung über „Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten in der Holzkonservierung“ (Die Giftwirkung anorganischer Verbindungen auf Pilze), erschienen im Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, 1920, II. Abt., Seite 257 ff. vertrete ich die Anschauung, daß es sich bei der Kurve für den Wert  $x:t$  um eine sehr flache Wahrscheinlichkeitskurve handelt. Ich möchte diese Fragen zur Diskussion stellen. [A. 184.]

## Von Rhein und Ruhr.

Zu dem Urteil des französischen Kriegsgerichts in Landau vom 1. 10. 1923, das über Herrn Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, mit 5 Jahren Gefängnis und 500 Francs Geldstrafe verhängt wurde, können wir in Ergänzung der Berichte der Tageszeitungen folgendes mitteilen: Als am 3. März die deutschen Eisenbahner durch französische Soldaten von ihrem Dienst verjagt wurden, ließen sie im Gelände der Fabrik von Dr. Raschig zwei Rangierlokomotiven, die Waggons mit Rohstoffen angebracht hatten, stehen, ebenso auch eine größere Anzahl von Eisenbahnwagen. Wegen der Lokomotiven wurde Dr. Raschig von der Besatzungsbehörde verantwortlich gemacht; das Kriegsgericht erblickte in deren Anwesenheit in der Fabrik den Tatbestand der Hehlerei und erkannte auf die höchste zulässige Strafe. Zu unserer Freude und Beruhigung der zahlreichen Freunde unseres Kollegen Raschig können wir mitteilen, daß er vorsichtig genug war, sich rechtzeitig aus dem Machtbereich der Besatzungsbehörde zu entfernen, so daß die Verurteilung nur in contumacia erfolgen konnte.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

Vom 17.–22. Sept. fand in Erfurt die Herbsttagung (38. Wanderversammlung) der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft statt. In der

### Düngerabteilung

berichtete Dr. Nolte über die im letzten Jahre durchgeführten Versuche. Bei ihnen hat sich der Stickstoff wieder als der Faktor erwiesen, der die Höhe der Erträge bedingt. Ein Phosphorsäurebedürfnis trat bei etwa 50%, der geprüften Böden in Erscheinung. Auch an Kali und Kalk lag in vielen Fällen ein Bedarf vor. Besondere Sorgfalt wurde der Kalkfrage zugewandt. Ob ein Boden der Kalkzufuhr bedarf, läßt sich nicht durch eine Bestimmung der Bodensäure sicher beantworten sondern der Landwirt muß seinen Boden selbst kritisch beobachten, und selbst Versuche anstellen. Entsprechende Versuchspläne gelangen demnächst wieder zur Ausschreibung.

Direktor Dr. Kuhn-Stettin sprach über die

### Zweckmäßige Anwendung des Kalkstickstoffs in der Landwirtschaft.

Während im Kriege Kalkstickstoff unter dem Zwang der Verhältnisse in weitestem Maße zur Anwendung kommen mußte, hat sich das Verwendungsgebiet des Kalkstickstoffs im Laufe der letzten Jahre unter der Konkurrenz der übrigen Stickstoffdünger erheblich eingeschränkt. Kalkstickstoff besitzt im Rahmen der Ackerwirtschaft und der betriebswirtschaftlichen Organisation insofern eine besondere Bedeutung, als er mit Rücksicht auf die schwere Löslichkeit und den dadurch bedingten Schutz vor Auswaschung in der zeitlichen Anwendung weniger beschränkt ist als die übrigen Stickstoffdünger. Auf allen Böden, mit Ausnahme der ganz leichten Sandböden, kann Kalkstickstoff ein oder mehrere Wochen vor der Aussaat, also längere Zeit vor Beginn der eigentlichen Bestellungsarbeit, gestreut werden, was eine entsprechende Arbeitsteilung im Rahmen der Ackerwirtschaft ermöglicht. Im besonderen Maße gilt dies bei der Winterung, insofern nämlich, als Kalkstickstoff in einer erheblichen Anzahl von Fällen bereits im Herbst gereicht werden kann, ohne daß die bei allen nicht

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 62, 455 [1923].